Ueber den

Acetondicarbonsäureaether

und dessen

Substitutionsproducte.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Max Dünschmann

aus Wiesbaden.

München.

Druck von M. Ernst.

1886.

ss. Erlangen
1886.

Ueber den

Acetondicarbonsäureaether

und dessen

Substitutionsproducte.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Max Dünschmann

aus Wiesbaden.

München.

Druck von M. Ernst.

1886.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdocenten Dr. Hans Freiherr von Pechmann, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für seine mir dabei in Rath und That gewährte Unterstützung, so wie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf von Baeyer für das mir stets bewiesene Wohlwollen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Spaltung von α-Oxysäuren in Ameisensäure und Aldehyd ist zuerst von Erlenmeyer ausgeführt worden. Derselbe fand, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Milchsäure letztere in Ameisensäure und Aldehyd zerlegt wird.

$$CH_3 . CH(OH) . COOH = CH_3 . CHO + CO_2H_2$$

Wendet man statt verdünnter Schwefelsäure concentrirte an, so findet dieselbe Reaction statt. Sie erfolgt nur dann schon bei niederer Temperatur und die Ameisensäure zerfällt weiter in Kohlenoxyd und Wasser. Es scheint, dass diese Reaction für die α-Oxysäuren eine allgemeine ist. Wenigstens ist sie bei verschiedenen anderen α-Oxysäuren der Fettreihe nachgewiesen worden. So zerfällt α-Oxyisobuttersäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton und Ameisensäure,

$$(CH_3)_2 . CH(OH) . COOH = (CH_3.)_2 . CO . + CH_2O_2 .$$

Ferner zeigte Ley**, dass α-Oxyisovaleriansäure und α-Oxycaprylsäure derselben Behandlung unterworfen, erstere sich in Isobutyraldehyd und Ameisensäure, letztere sich in Oenanthol und Ameisensäure spaltet.

Die Anwendung dieser Reaction war indessen bisher blos auf einbasische α-Oxysäuren beschränkt geblieben.

*) Z. 1868. 343.

**) Journ. d. russ. chem. Ges. IX, 131 und 143.

Man durfte erwarten, dass falls diese Reaction auch bei mehrbasischen α-Oxysäuren in derselben Weise stattfinden sollte, man auf diesem Wege zu Aldehyd- resp. Ketonsäuren gelangen würde. Es haben sich zwar schon verschiedene Autoren mit der Einwirkung der Schwefelsäure auf mehrbasische α-Oxysäuren beschäftigt. Liebig (Gmelins Handbuch der org. Chemie 4. Aufl. 2. 341) erhitzte Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure und wies die Bildung von Kohlenoxyd und Essigsäure nach, während später Weith*), welcher Aepfelsäure mit verdünnter Schwefelsäure kochte, dabei fand, dass erstere in Aceton, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser zerfällt; ferner liegen Angaben von Dumas, Robiquet, Ekmann und spätere von Wilde**) und Vangel***) vor, welche die Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure studirten. Doch blieben deren Arbeiten nach obengenannter Richtung resultatlos und begnügten sich dieselben, die Endproducte der Reaction, nämlich Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton festzustellen.

v. Pechmann****) zeigte nun zuerst bei der Aepfelsäure, dass unter Einhaltung der richtigen Bedingungen dieselbe durch Schwefelsäure in derselben Weise wie die Aethylidenmilchsäure gespalten wird.

$$CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ CH \cdot (OH) \cdot COOH \end{matrix} = CHO \cdot CH_2 \cdot COOH + CO_2H_2.$$

Indessen gelang es ihm nicht den zu erwartenden Halbaldehyd der Malonsäure zu fassen, da sich derselbe unter den Bedingungen seiner Entstehung sofort zu Cumalinsäure $C_6H_4O_4$ condensirt. Später (Ber. XVII. 2542) unterwarf derselbe Citronensäure einer ähnlichen Be-

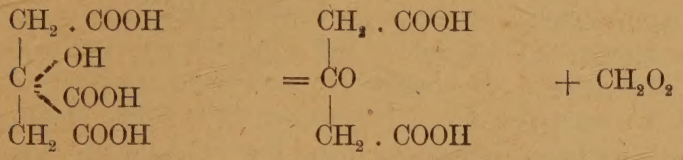
*) Ber. X. 1744.

**) Ann. Chem. und Pharm. 127,170.

***) Ber. XIII 357.

****) Ber. XVII 936.

handlung und fand, dass sie eine analoge Zersetzung im Sinne folgender Gleichung erleidet.



Hierbei konnte er mit Leichtigkeit das neben Ameisensäure auftretende Spaltungsproduct isoliren.

Er fasste die Verbindung als eine normale Dicarbonsäure des Acetons auf und nannte sie Acetondicarbonsäure. v. Pechmann gibt an, dass die bei der Bildung der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure stattfindende Reaction im umgekehrten Sinne, wie die Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone verlaufe. Die Richtigkeit dieser Annahme ist, wie weiter unten gezeigt wird, experimentell dadurch bewiesen, dass es gelingt durch Anlagerung von Blausäure an die Acetondicarbonsäure und Verseifen des entstandenen Nitrils, wieder Citronensäure zn erhalten. Fand durch diese Synthese sowie durch die schon früher von v. Pechmann festgestellte glatte Spaltung der Acetondicarbonsäure in Aceton und Kohlensäure, die durch obige Formel ausgedrückte Ansicht über die Constitution der genannten Säure eine willkommene Stütze, so erübrigte es doch noch das Vorhandensein zweier Methylengruppen nachzuweisen.

Betrachtet man die Constitution der Acetondicarbonsäure, so fällt die grosse Aehnlichkeit derselben mit der Acetessigsäure und Malonsäure in die Augen. Man konnte erwarten, dass die Anwesenheit zweier solcher Methylengruppen im Acetondicarbonsäureäther sich dadurch äussern würde, dass deren Wasserstoff einen ähnlichen säureartigen Character besitzen würde, wie dies beim Acetessigaether und Malonsäureaether der Fall ist. In der

That verhält sich der Aether so wie jene, indem der Wasserstoff der Methylengruppen die Fähigkeit besitzt durch Metalle vertreten zu werden. Ich habe es ferner unternommen den Aether auf seine Substitutionsfähigkeit durch Alkyle zu untersuchen und dabei constatirt, dass 4 Wasserstoffatome in bestimmter Reihenfolge durch Alkyle vertreten werden können. Das Studium der Aethyl- resp. Benzylsubstitutionsproducten ergab, dass von den genannten Aethern diejenigen, welche eine gerade Anzahl von Substituenten in symmetrischer Anordnung enthalten, sowohl als solche, als in Form der entsprechenden Säuren, durch eine besondere Beständigkeit ausgezeichnet sind.

Darstellung des Acetondicarbonsäureaether.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Acetondicarbonsäureaether dient getrocknete Citronensäure. Man schmilzt in einer Porzellanschaale auf dem Gasofen Citronensäure und unterhält unter beständigem Umrühren so lange auf 150°, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Man lässt erkalten und pulverisirt den nahezu erstarrten Kuchen, so lange er noch warm ist. 1000,0 gr. dieser Säure werden in einem geräumigen Kolben mit einer Mischung von 600,0 gr. concentrirter Schwefelsäure und 400,0 gr. rauchender auf dem Wasserbade erhitzt. Zweckmässig fügt man mittelst eines durchborten Korkes eine engere offene Glasröhre in den Hals des Kolbens. Es beginnt alsbald eine reichliche Entwicklung von Kohlenoxyd, welches man anzündet. Sobald Kohlensäure auftritt, was man daran erkennt, dass die Kohlenoxydflamme von selbst erlischt, unterbricht man und kühlt rasch ab, zuletzt mit Eis. Dem auf 0° erkalteten Reactionsgemische gibt man unter Umschütteln allmählig 600,0 gr. Eis zu, worauf das Ganze zu einem Brei farbloser Nadeln von Acetondicarbonsäure erstarrt. Dieselbe wird auf einem

Colirtuch gesammelt und unter der Presse scharf ausgepresst. Man erhält so die Säure in Gestalt eines weissen Kuchens. Die Colirflüssigkeit enthält zwar noch beträchtliche Mengen Säure gelöst; doch verlohnt es nicht der Mühe, dieselbe durch Ausschütteln mittelst Aether zu gewinnen, da sie nur schwierig in letzteren geht. Die Ausbeute beträgt etwa 30—35% der angewandten Citronensäure resp. 40—46% der Theorie.

Zur Bereitung des Aethers wird die Säure, so fein als möglich gepulvert, mit dem gleichen Gewicht absoluten Alcohols übergossen, und unter Abkühlung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur des Kolbeninhalts 40° nicht übersteigt, da bei höherer Temperatur unter Kohlensäureentwicklung Zersetzung eintritt. Man lässt zweckmässig einen Tag stehen, worauf sich alle Säure gelöst hat und man sicher ist, dass die Aetherisirung beendet. Die Lösung wird dann von einem geringen Bodensatz in eine grosse Menge Wasser abgegossen. Ein Theil des Aethers scheidet sich als dunkelgelbes Oel am Boden aus, welches für sich aufgefangen wird, während die überstehende Flüssigkeit noch einen grossen Theil des Aethers gelöst enthält. Man schüttelt letztere 10 bis 12 mal mit Aether aus, die vereinigten Aetherauszüge werden abdestillirt und diese zweite Portion Acetondicarbonsäureaethers mit der ersten vereinigt. Derselbe wird mehrmals vorsichtig mit wenig Sodalösung gewaschen, zuletzt nochmals mit Wasser, dem man etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, um geringe Mengen Soda, welche der Aether aufnimmt und die ihm eine rothbraune Farbe ertheilen, wegzunehmen. Man erhält so den Aether als eine gelbe Flüssigkeit von öliger Consistenz und apfelähnlichem Geruch, den er jedenfalls einem Gehalt an Acetessigaether verdankt, da der aus seinem Kaliumsalz dargestellte reine

Aether nahezu geruchlos ist. Er ist unlöslich oder nur sehr wenig löslich in Wasser, dagegen schon sehr leicht löslich in sehr verdünntem Alcohol, mit Alcohol, Aether, Chloroform in jedem Verhältniss mischbar. Seine alcoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung.

Die Analyse des nur schwierig ganz rein zu erhaltenden Aether ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz 0,1666 CO_2 0,3222 H_2O 0,1028

Berechnet für $C_9H_{14}O_5$:	Gefunden:
C 53,46 %	C 52,8
H 6,93 %	H 6,9.

Mono-Kaliumsalz des Acetondicarbonsäureaethers.

Ein Molekül des Aethers wurde mit 1 Molek. in Alcohol gelösten Kalihydrates versetzt. Nach einer Stunde, rascher wenn man etwas Aether zugab, erstarrte die Flüssigkeit zu einem festen Krystallbrei. Derselbe wurde auf dem Filter gesammelt, scharf abgesogen und mit einer Mischung von Alcohol und Aether so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat farblos war. Das Kaliumsalz bildet schön weisse, seidenglänzende Nadeln, die an der Luft vollkommen beständig sind und sich ohne Zersetzung auf 100 ° erwärmen lassen. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich, schwerer löslich in kaltem Alcohol, unlöslich in Aether. In verdünntem heissen Alcohol löst es sich mit Leichtigkeit auf und krystallisiert beim Erkalten in verfilzten, concentrisch gruppirten Nädelchen aus demselben wieder aus. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch. Säuren fallen aus ihr den Aether in feinen Oeltröpfchen.

Eine Kaliumbestimmung des bei 100 ° getrockneten Salzes ergab folgende Werthe:

Angewandte Substanz; 0,3576 K_2SO_4 0,1319

Berechnet für $C_9H_{13}O_5K$.	Gefunden:
K 16,42 %	16,52 %

Di-Kaliumsalz des Aethers.

Dasselbe wird in gleicher Weise wie das vorige erhalten, indem man auf 1 Molekül Aether 2 Moleküle Kalihydrat nimmt. Nach einiger Zeit, schneller bei Zusatz von Aether, scheidet sich ein feiner Krystallbrei aus. Derselbe wird über die Pumpe scharf abgesogen, mit Alcohol-aether gut ausgewaschen und im Exticcator über Schwefelsäure getrocknet. Das Dikaliumsalz bildet kleine glänzende schuppige Krystallblättchen, die sich beim Liegen an der Luft unter Anziehung von Kohlensäure zersetzen. Es ist unlöslich in Aether und Alcohol und lässt sich im Gegensatz zum Monokaliumsalz aus heissem Alcohol nicht umkrystallisiren, indem es sich dabei zersetzt. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und wird durch Säuren unter Ausscheidung von Aether zerlegt.

Die Kaliumbestimmung ergab Folgendes:

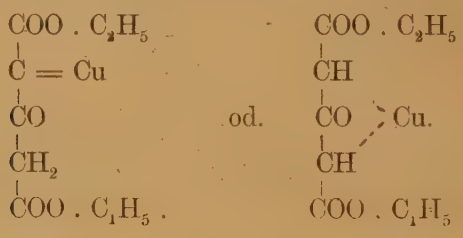
Angewandte Substanz 0,3906 K_2JO_4 0,2455

Berechnet für $C_9H_{12}O_5K_2$:	Gefunden:
K 28,05 %	28,17 %

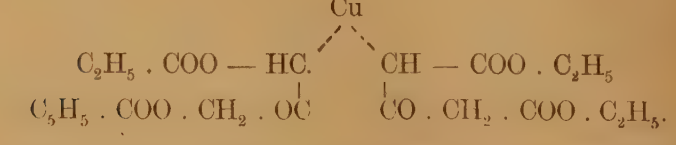
Kupfersalz des Acetondicarbonsäureaethers.

Schüttelt man den Acetondicarbonsäureaether mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer, so bemerkt man nach einiger Zeit die Abscheidung eines grünen Krystallbreies. Sobald keine Ausscheidung mehr stattfindet, filtrirt man ab und wascht mit Wasser aus. Zur Reinigung wird das Salz in heissem Alcohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten in büschelig gruppirten Kryställchen ausscheidet. Dieselben bilden nach dem Trocknen ein hell-

grünes voluminöses Krystallmehl. Das Kupfersalz ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem Alcohol mit schön grüner Farbe. Es schmilzt bei 142° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Säuren scheiden beim Erwärmen den freien Aether aus ihm ab. Nach der Zusammensetzung Acetondicarbonsäure und bei der Existenz eines Dikaliumsalzes hätte man annehmen dürfen, dass das Kupfer entweder die 2 Wasserstoffatome einer Methylengruppe, oder je eines der beiden Methylengruppen ersetzen würde, im Sinne der beiden Formeln.



Verschiedene Analysen zeigten jedoch, dass es ebenso wie das Kupfersalz des Acetessigaethers constituirt ist, bei welchem das Kupfer je ein Wasserstoffatom zweier Molekule ersetzt, und ihm demnach die folgende Formel zuzusprechen ist



Analyse I: Angew. Subst. 0,2351 CO_2 0,4017 H_1O 0,1227

Berechnet: für $C_{18}H_{26}O_{10}Cu$.	Gefunden:
C 46,41 pCt.	C 46,57 pCt.
H 5,58 „	H 5,81 „

Analyse II: Angew. Subst. 0,1860 CO_2 0,3162 H_2O 0,0954 CuO 0,0321

Berechnet:	Gefunden:
C 46,41 pCt.	C. 46,36 pCt.
H 5,58 „	H 5,70 „
Cu 13,64 „	Cu 13,75 „

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass auch noch der Versuch gemacht wurde ein Kaliumsalz darzustellen, in dem sämmtliche 4 Wasserstoffatome durch Kali ersetzt wären; es resultirte jedoch stets das Dikaliumsalz und scheint daher das Tetrakaliumsalz nicht existenzfähig zu sein.

Substitutionsprodukte des Acetondicarbonsäureaethers.

Monaethylacetondicarbonsäureaether.

$$\begin{array}{l} CH \cdot C_2H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO. \\ | \\ CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 \end{array}$$

100,0 gr. Acetondicarbonsäureaether wurden nach und nach, unter Vermeidung zu starker Erwärmung, mit 11,5 gr. in der zehnfachen Menge Alcohol gelösten Natriums versetzt und nach erfolgter Abkühlung 78 gr. Jodaethyl zugefügt. Das Ganze wurde am Rückflusskühler solange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe Curcumapapier nicht mehr bräunte. Der grösste Theil des Alcohols wurde abdestillirt und der Inhalt des Kolbens in Wasser gegeben. Es schied sich der Aether als schwere braungelbe Flüssigkeit am Boden ab. Derselbe wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Ein Versuch den Aether direct zu destilliren, misslang, da sich der grösste Theil des Aethers unter Zurücklassung harziger Schmieren zersetzte. Er wurde des-

halb der Destillation im Vacuum bei 130 mm. Druck unterworfen. Nachdem zuerst geringe Mengen Alcohol übergegangen waren, stieg das Thermometer constant bis 200°, wobei reichlich die Hälfte überging. Dieser Theil wurde gesondert aufgefangen Von 200° an stieg das Thermometer nur langsam bis 225°, wo Zersetzung eintrat. Eine Destillation einer anderen Portion bei noch geringerem Druck ergab keine besseren Resultate. Der zwischen 200 und 220 übergegangene Theil wurde einer 6 bis 7 maligen Fractionirung unterworfen und wurden schliesslich ungefähr 30 gr. eines constant bei 207 siedenden Aethers erhalten. Die geringere Ausbeute erklärt sich daraus, dass auch in Vacuum, namentlich bei der ersten Destillation nicht unbeträchtliche Mengen verharzen. Ausserdem enthält der rohe, zur Verarbeitung gelangende Acetondicarbonsäureäther stets Acetessigaether, welcher in dem unter 200° übergehenden Theile zu suchen ist. Der reine Monaethylacetondicarbonsäureaether ist eine ölige Flüssigkeit von schwach süsslichem Geruche. Er siedet bei 130 mm. Druck bei 207° fast ohne Zersetzung. Er löst sich in Alcohol, Aether, Chloroform, Benzol in jedem Verhältnisse; in Wasser ist er unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. Angew. Subst. 0,1426 CO_2 0,2998 H_2O verloren.
II. „ „ 0,1493 CO_2 0,3129 H_2O 0,1070

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_5$:	Gefunden: I.	II.
C 57,39 pCt.	C 57,33	57,20 pCt.
H 7,82 „	H —	7,97 „

Diaethylacetonadicarbonsäureaether.

$$\begin{array}{l} CH \cdot C_2H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \cdot \\ | \\ CH \cdot C_2H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5. \end{array}$$

1 Molekül des Monaethylaethers wurde mit einem Mol., in der zehnfachen Menge Alcohol gelösten Natriumalkoholates versetzt und nach erfolgter Abkühlung 1 Molekul Jodaethyl zugefügt. Das Ganze wurde einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und nach beendigter Reaction in der vorigen Weise behandelt. Bei der Destillation, die bei 130 mm Druck erfolgte, ging der grösste Theil zwischen 200 und 225° über. Nach fünf- bis sechsmaliger Fractionirung dieses Destillates wurde ein bei 216° constant siedendes Product erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 50%. Der Diaethylaether, dessen oben gegebene Constitutionsformel weiter unten begründet wird, ist eine ölige Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser, mit Alcohol, Aether, Chloroform sich in jedem Verhältniss mischen lässt. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid erst nach längerer Zeit eine röthliche Färbung.

Bei der Analyse wurden nachstehende Werthe gefunden:

Angew. Subst. 0,1549, CO_2 0,3420 H_2O 0,1176

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_5$:	Gefunden:
60,45 pCt. C	C 60,21 pCt.
8,52 „ H	H 8,43 „

Triaethylacetondicarbonsäureaether.

$$CH \cdot C_2H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$C \cdot (C_2H_5)_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$$

Derselbe wurde aus dem Diaethylaether erhalten, indem leszterer in der nämlichen Weise mit je einem Molekul Natriumalkoholat und Jodaethyl behandelt wurde. Aus dem Reactionsproduct konnten schon nach 4maliger Fractionirung ein bei 223—24° (130 mm Druck) siedendes

Destillat erhalten werden. Der Triaethylaether besitzt einen schwach süsslichen Geruch und verhält sich Lösungsmitteln gegenüber wie die vorigen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,1521 CO_2 . 0,3493 H_2O 0,1262

Berechnet für $C_{15}H_{26}O_5$:	Gefunden;
C 62,93 pCt.	C 62,63 pCt.
H 9,09 „	H 9,21 „

Tetraaethylacetondicarbonsäureaether.

$$\begin{array}{l} C \cdot (C_2H_5)_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 \ , \\ | \\ CO \\ | \\ C \cdot (C_2H_5)_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 \ . \end{array}$$

wurde aus dem Triaethylacetondicarbonsäureaether erhalten mittelst Natriumalkoholat und Jodaethyl. Bildet eine bei 231—32 [130 mm Druck] siedende Flüssigkeit; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alcohol, Aether, Chloroform.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,1375 CO_2 . 0,3284 H_2O . 0,1198

Berechnet: für $C_{17}H_{30}O_5$.	Gefunden:
C 64,96 pCt.	C 65,09 pCt.
H 9,55 „	H 9,66 „

Der Acetondicarbonsäureaether, sowie dessen Substitutionsproducte werden durch wässrige Kalilauge, leichter durch alcoholische beim Kochen in Aceton resp. substituirte Acetone CO_2 und Alcohol gespalten. Dieselbe Spaltung bewirken auch Säuren in der Hitze.

$$\begin{array}{l} COO \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \cdot C_2H_5 \\ | \\ COO \cdot C_2H_5 \end{array} + 2\,H_2O = \begin{array}{l} CH_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot C_2H_5 \end{array} + 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

Will man aus den substituirten Aethern die freien Säuren darstellen, so muss man die Verseifung in der Kälte vornehmen, indem man die Aether mit einem Ueberschuss von alcoholischem Kali stehen lässt. Nach 1 bis 2 tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verseifung vollendet; es hat sich das Kaliumsalz als dicke Kruste am Gefässrand abgeschieden. Indessen konnten nur die Di- und tetrasubstituirten Säuren erhalten werden. Zerlegt man nämlich die abgeschiedenen Kalisalze der mono und tri-substituirten Säuren durch verdünnte Schwefelsäure und schüttelt die Lösungen mit Aether aus, so hinterbleiben beim Verdunsten der Aetherauszüge stets acetonartig riechende Flüssigkeiten, die auch nach längerem Stehen im Vacuum nicht krystallisiren, und unter Abgabe von Kohlensäure sich weiter zersetzen. Dagegen gelang es die di- und tetraaethylirte Säure zu fassen. Es scheint demnach, dass die mono- und trisubstituirten Säuren nur in den Aethern beständig sind und beim Verseifen eine weitergehende Zersetzung erleiden. Vielleicht dürfte der Grund dafür in der unsymmetrischen Constitution zu suchen sein.

Diaethylacetondicarbonsäure.

$$\begin{array}{l} CH \cdot C_2H_5 \cdot COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH \cdot C_2H_5 \cdot COOH \end{array}$$

Man versetzt, wie oben angegeben, den Diaethylacetondicarbonsäureaether mit einem Ueberschuss von

alcoholischem Kali: nach ein bis zwei Tagen haben sich reichliche Mengen des Kaliumsalzes in Krusten abgesetzt. Man gibt dann Wasser zu bis zur klaren Lösung, und schüttelt, bevor man mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, einige Male mit Aether aus, um gebildetes Aceton zu entfernen. Ein Theil des Aethers erleidet nämlich auch in der Kälte schon die Ketonspaltung. Man versetzt dann mit verdünnter Säure im Ueberschuss und schüttelt 6—8 mal mit Aether aus. Die aetherische Lösung der Säure wird mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbad vorsichtig bis auf ein Drittel abdestillirt. Den Rest überlässt man der freien Verdunstung, da bei höherer Temperatur die Säure sich unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach einiger Zeit weisse, spiessige Kryställchen aus. Dieselben werden auf einer porösen Thonplatte getrocknet und sind so direct analysenrein. Die Diaethylacetondicarbonsäure bildet weisse Nädelchen vom Schmelzpunkte 112. Sie ist in Wasser, Alcohol und Aether sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Abgabe von Kohlensäure und acetonartig riechenden Dämpfen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,2413 CO_2 . 0,4708 H_2O . 0,1537

Berechnet: für $C_9H_{14}O_5$	Gefunden;
C 53,46 pCt.	C 53,24 pCt.
H 6,93 „	H 7,07 „

Tetraaethylacetondicarbonsäure.

$$\begin{array}{l} C \cdot (C_2H_5)_2 \cdot COOH \\ | \\ CO \\ | \\ C \cdot (C_2H_5)_2 \cdot COOH \end{array}$$

Der Tetraaethylaether wurde in der nämlichen Weise wie der Diaethylaether mittelst alcoholischen Kali's in

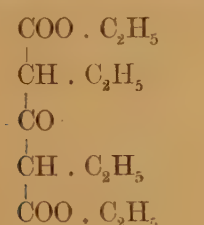
der Kälte verseift. Nach beendigter Verseifung wurde Wasser bis zur Lösung zugegeben, dieselbe einigemale mit Aether ausgeschüttelt und derselben die freie Säure nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Aether entzogen. Die getrocknete aetherische Lösung wurde vorsichtig bis auf ein Drittel abdestillirt und dann in der offenen Schaale verdunsten gelassen. Die Tetraaethylacetondicarbonsäure scheidet sich in Form büschelig krystallisirter Wärzchen aus. Dieselben wurden aus Aether nochmals umkrystallisirt. Die Säure ist in Wasser und Alcohol sehr leicht löslich, etwas weniger in Aether, Ligroin und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 70°; sie zersetzt sich dabei unter Entwicklung von Kohlensäure. Auch beim Aufbewahren tritt nach längerer Zeit Zersetzung ein; die Säure gibt Kohlensäure ab, indem zugleich eine süsslich nach Aceton riechende Flüssigkeit entsteht.

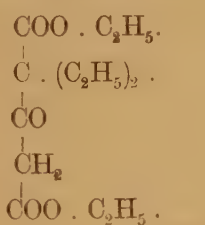
Die Analyse der reinen Säure ergab nachstehende Werthe:

Angew. Substanz 0,2272 CO_2 0,5013 H_2O 0,1671

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5$:	Gefunden:
C 60,45 pCt.	C 60,17 pCt.
H 8,52 „	H 8,61 „

Die bisher angeführten Thatsachen liessen die Frage, ob bei dem Eintritt von Alkylgruppen die Anlagerung derselben an ein und dasselbe oder an je zwei Kohlenstoffatome stattfinde, unentschieden; ob also dem Diaethylacetondicarbonsäureaether die symmetrische oder unsymmetrische der beiden nachstehenden Formeln zukomme.





Wie schon früher erwähnt wurde, spalten sich der Acetondicarbonsäureaether und seine substituirten Verbindungen beim Kochen mit alcoholischem Kali oder Mineralsäuren in Aceton, Kohlensäure und Alkohol.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot COO \cdot C_1H_5 \end{array} + 2\,H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,CO_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$$

Es konnte diese Reaction dazu dienen, um einen Aufschluss darüber zu erhalten, ob der Eintritt von 2 Alkylgruppen in der einen oder anderen Weise stattfinde. In dem einen Falle musste man ein symmetrisches, im andern ein unsymmetrisches Keton erhalten. Um diese Frage zu entscheiden, wurden die Benzylverbindungen des Acetondicarbonsäureaethers dargestellt. Wenn nämlich im Dibenzylacetondicarbonsäureaether die Benzylgruppen symmetrisch eingetreten waren, so musste das aus ihm resultirende Dibenzylaceton identisch mit dem Keton der Hydrozimmtsäure sein. Die Untersuchung hat zu einem, diese Annahme bejahenden Resultate geführt. Es wurde zwar versucht, durch successive Einführung von Benzyl, sämmtliche Benzylverbindungen des Aethers darzustellen; doch gelang es nur den Dibenzylaether in ganz reinem Zustande zu erhalten. Man erhält die rohen Aether stets als gelbe dicke Flüssigkeiten, die auch bei stark vermindertem Druck sich ohne Zersetzung nicht destilliren lassen. Bei allen Versuchen verharzte der grösste Theil der Aether. Dieselben zeigen auch keine Neigung zum Krystallisieren. Nur aus dem rohen Dibenzylaether schieden sich nach längerem Stehen in der Kälte Krystalle ab, welche einmal umkristallisirt den reinen Dibenzylacetondicarbonsäureaether darstellten. Dagegen war es möglich durch Verseifen der rohen Di- und Tetrabenzylaether die reinen Di- resp. Tetrabenzyl-

acetondicarbonsäuren zu erhalten, während es auch hier nicht gelang, die mono- und trisubstituirten Säuren zu isoliren.

Dibenzylacetondicarbonsäureaether.

$$\begin{array}{l} CH \cdot C_7H_7 \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \cdot C_7H_7 \cdot COO \cdot C_2H_5 \end{array}.$$

Die Darstellung des Dibenzylaethers geschieht in folgender Weise. 61,0 gr. Acetondicarbonsäureaether werden unter Vermeidung zu starker Erwärmung mit 6,9 gr. in der 10fachen Menge absoluten Alcohols gelösten Natriums versetzt und dem abgekühlten Gemenge 39,0 gr. Benzylchlorid zugefügt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt die Ausscheidung von Chlornatrium und nach einigen Stunden ist die Reaction beendigt. Der Alcohol wird abdestilliert und der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, worauf der Aether als dunkelgelbe schwere Flüssigkeit zu Boden sinkt. Derselbe wird einige Male mit Wasser gewaschen und über Chlorcalium getrocknet. Auf diesen rohen Monobenzylaether lässt man wiederum je ein Molekül Natriumalcoholat und Benzylchlorid einwirken und erhält so den rohen Dibenzylaether als angenehm riechende, dunkelgelbe Flüssigkeit. Wie oben angegeben, lässt sich derselbe auch bei stark vermindertem Druck nicht destilliren. Es wurde deshalb der Einwirkung der Winterkälte überlassen, in der Hoffnung, ihn kristallisirt zu erhalten. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte war derselbe zu einem dickflüssigen Brei feiner Nädelchen erstarrt. Dieselben wurden auf der Pumpe abgesaugt und in verdünntem heissen Alcohol gelöst. Beim Erkalten schied sich der Aether in schön weissen, verfilzten Nädelchen aus. Er ist unlöslich in

Wasser, leicht löslich in Alcohol, Aether, Chloroform, Benzol und verdünntem heissen Alcohol. Er schmilzt unzersetzt bei 92°, Eisenchlorid ruft in der alcoholischen Lösung desselben keine Färbung mehr hervor.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angew. Subst. 0,1575 CO_2 0,4182 H_1O 0,0967

Berechnet für $C_{28}H_{26}O_5$:	Gefunden:
C 72,25 pCt.	C 72,36 pCt.
H 6,80 „	H 6,81 „

Dibenzylaceton.

$CH_2 . C_7H_7$.
|
CO
|
$CH_2 . C_7H_7$.

Zur Darstellung des Dibenzylacetons kann man den Aether sowohl durch Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, als auch durch alcoholisches Kali spalten. Am besten zerlegt man durch mehrstündiges Kochen mit alcoholischem Kali am Rückflusskühler. Der Kolbeninhalt wird in Sodalösung gegeben, worauf sich das Keton als braungelbes Oel abscheidet. Dasselbe wird mehrmals mit Wasser gewaschen und mittelst kohlensaurem Kali getrocknet. Das Keton bildet eine dickliche Flüssigkeit von angenehmem, an Dibenzylidenketon erinnernden Geruch. Der Siedepunkt desselben bei gewöhnlichem Luftdruck liegt über 360°, da bei einem Versuche das Keton direct zu destilliren, das Thermometer sofort über 360° stieg, ohne Constanz zu zeigen. Es wurde desshalb der Destillation im Vacuum unterworfen, ohne dass es gelang, auch hier den Siedepunkt scharf zu bestimmen; er scheint jedoch bei 130 mm Druck zwischen 280—285° zu liegen. Es wird deshalb nicht Wunder nehmen, wenn die Analysen keine stimmenden Zahlen geben.

Um zu einem für die Analyse verwendbaren Körper zu gelangen, beschloss ich die Oximverbindung des Ketons darzustellen, in der Erwartung einen krystallisirten Körper zu erhalten. Zugleich durfte ich voraussetzen, auf diesem Wege durch Zerlegung der Oximverbindung das reine Keton isoliren zu können. Es gelang dies in der That. Das unten beschriebene Acetoxim wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Das sich in Form von hellen Oeltröpfchen abscheidende Spaltungsproduct wurde einige Male mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und durch kohlensaures Kali getrocknet. Leider reichte die Menge nicht hin, um den Siedepunkt zu bestimmen.

Die Analyse ergab, dass in dem Körper das gesuchte Keton vorlag.

Angewandte Substanz 0,1525 CO_2 0,4746 H_2O 0,1063

Berechnet für $C_{17}H_{18}O$;		Gefunden;	
C	85,71 pCt.	C	85,48 pCt.
H	7,56 „	H	7,74 „

Dibenzylacetoxim.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot C_7H_7 \\ | \\ C{=}N(OH) \\ | \\ CH_2 \cdot C_7H_7 \end{array}$$

Ein Molekül Dibenzylaceton und ein Molekül salzsaures Hydroxylamin werden in der zehnfachen Menge verdünnten Alcohols gelöst und die Lösung mit etwas Salzsäure schwach angesäuert. Man kocht einen Tag lang am Rückflusskühler. Beim Erkalten durchsetzt sich die Lösung mit büschelig gruppirten langen Nadeln. Dieselben werden durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol in reinem Zustand erhalten mit dem Schmelzpunkte 92°, der sich auch durch mehrmalige Umkrystallisation nicht mehr verändert. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach dem Abdampfen ein dunkles

Oel ab, das nach einigen Tagen erstarrt. Man streicht die Masse auf einen porösen Thonteller und erhält so noch einen Theil etwas dunkler gefärbter Krystalle. Dieselben können durch Kochen mit etwas Thierkohle und Umkrystallisiren rein erhalten werden. Das Dibenzylacetoxim bildet weisse glänzende Nadeln, die sich in Aether, Chloroform, Alcohol leicht auflösen; in Wasser ist es unlöslich. Durch Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird es zerlegt unter Ketonabscheidung.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden

Berechnet für $C_{17}H_{19}ON$:	Gefunden:
C 80,63 pCt.	C 80,52 pCt.
H 7,51 „	H 7,63 „

0,1876 gaben 9,3 Ccm Stickstoff bei 13° und 718 mm Barometerstand.

Berechnet: N 5,5 pCt. Gefunden: 5,7 pCt.

Hydrozimmtsäureketon.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot C_7H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot C_7H_7 \end{array}$$

Die Darstellung des Hydrozimmtsäureketons geschah durch trockene Destillation von hydrozimmtsaurem Kalk. Die Hydrozimmtsäure ward nach der von Erlenmeyer und Lipp angegebenen Methode, durch Reduction von Zimmtsäure mittelst Natriumamalgam bereitet. Die Reinheit der Hydrozimmtsäure ward durch ihren Siedepunkt 280° und Schmelzpunkt 47° festgestellt. Zur Darstellung des Kalksalzes wurde die Säure in heissem Wasser gelöst und mit kohlensaurem Kalk gekocht. Aus der heiss abfiltrirten Lösung schied sich beim Eindampfen das Kalksalz als undeutlich krystallinisches Pulver ab. Dasselbe wurde scharf getrocknet und in einer Ver-

brennungsröhre der trockenen Destillation unterworfen. Es destillirte bei mässigem Erhitzen ein dunkelgelb gefärbtes, dickes Oel über, welches den, dem Dibenzylaceton eigenthümlichen Geruch in hohem Maasse besass. Da auch hier ein Versuch, das Keton durch fractionirte Destillation von den es begleitenden Kohlenwasserstoffen zu trennen, ohne Erfolg blieb, so wurde es sofort mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamin in ganz schwach salzsaurem verdünnten Alcohol am Rückflusskühler gekocht. Nach sechsstündigem Kochen wurde erkalten gelassen und erfüllte sich die Lösung mit feinen, spiessigen Nadeln, die genau denselben Habitus wie das Dibenzylacetoxim hatten. Aus verdünntem Alcohol zweimal umkrystallisirt, wurden sie rein weiss erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 92° und zeigte die Verbindung Lösungsmitteln gegenüber das gleiche Verhalten wie das Dibenzylacetoxim. Es unterliegt also wohl keinem Zweifel, dass die beiden Verbindungen identisch sind, und dürfte damit der Beweis geführt sein, dass der Eintritt zweier substituirender Gruppen in symmetrischer Weise stattfindet.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden.
Angewandte Substanz 0,0963 CO_2 0,2840 H_2O 0,0665

Berechnet für $C_{17}H_{19}ON$.	Gefunden:
C 80,63 pCt.	C 80,42 pCt.
H 7,51 „	H 7,67 „

0,2032 gaben 10,2 Ccm N bei 13° und 718 mm Barom.

Berechnet 5,5 pCt. N.	Gefunden 5,8 pCt. N.

Dibenzylacetondicarbonsäure.

$$\begin{array}{l} CH \cdot (C_7H_7) \cdot COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH \cdot (C_7H_7) \cdot COOH \end{array}$$

Dibenzylacetondicarbonsäureaether wird mit einem Ueberschuss von alcoholischem Kali versetzt. Nach ein-

bis zweitägigem Stehen hat sich in der Flüssigkeit ein krystallinisches Pulver abgesetzt. Man versetzt die Flüssigkeit mit Wasser und schüttelt einigemals mit Aether aus, um unzersetzten Aether und nebenbei gebildetes Keton zu entfernen. Die wässerige Lösung wird dann angesäuert, worauf eine milchige Trübung erfolgt und 5 bis 6 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Der aetherische Auszug wird durch Chlorcalcium entwässert und der Aether abdestillirt; es hinterbleibt ein braungelb gefärbtes Oel, das nach 6—8tägigem Stehen allmälig erstarrt. Man streicht dann auf einen porösen Thonteller, auf welchem die Säure ziemlich weis zurückbleibt. Nach 2—3maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol erhält man sie in rein weissen, stark glänzenden, durchsichtigen Nadeln. Die Säure schmilzt bei 115—116 zu einer klaren Flüssigkeit; erst bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Aether, Ligroin, Benzol, Chloroform und Alcohol.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen Wärzchen und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Das Barium- und Kalksalz sind voluminose Niederschläge, die aus viel heissem Wasser in ganz feinen Nädelchen auskrystallisiren. Das Blei- und Silbersalz sind Niederschläge, die nicht in Krystallen erhalten werden können. Das Eisenoxydsalz ist ein gelblicher Niederschlag.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,1665 CO_2 0,4284 H_2O 0,0911

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5$:	Gefunden:
C 69,90 pCt.	C 70,15 pCt.
H 5,52 „	H 6,07 „

0,2365 Silbersalz gaben 0,1251 AgCl

Berechnet: 40,00 pCt. Gefunden: 39,81 pCt.

Tetrabenzylacetondicarbonsäure.

$$\begin{array}{l} C \,.\, (C_7H_7)_2 \,.\, COOH \\ | \\ CO \\ | \\ C \,.\, (C_7H_7)_2 \,.\, COOH \end{array}$$

wird wie die Dibenzylsäure durch Verseifen des rohen nicht zu reinigenden Tetrabenzylaethers, dessen Darstellung wie die des Tetraaethylaethers ausgeführt wurde, mittelst alcoholischem Kali in der Kälte erhalten. Das abgeschiedene Kalisalz wird in der nämlichen Weise behandelt und die freie Säure aus der durch verdünnte Schwefelsäure zerlegten wässrigen Lösung des Kalisalzes, mittelst Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt die Säure als dunkelgelbes Oel zurück, das nach 5 — 6 tägigem Stehen erstarrt. Die Säure wird von dem anhaftenden Oele auf einem porösen Thonteller befreit und aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt. Man erhält sie aus letzterem durch langsame Verdunstung in 2 bis 3 centimeter langen Tafeln, die das Licht stark brechen. Die Säure schmilzt unzersetzt bei 95°. Sie löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Ligroin und Alcohol; im Wasser ist sie unlöslich.

Das Ammoniaksalz krystallisirt sich in Wärzchen. Das Kalksalz ist ein dicker Niederschlag, der aus heissem Wasser in voluminosen Nädelchen crystallisirt. Das Barytsalz krystallisirt in feinen Nädelchen. Das Bleisalz ist ein flockiger Niederschlag, der aus heissem Wasser in verfilzten Nadeln krystallisirt. Das Zinksalz ist ein flockiger Niederschlag, der in heissem Wasser zu einer schmierigen Masse schmilzt.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Ammonsalzes einen röthlichgelben Niederschlag.

Kupfer- und Nickelsalze rufen hellgrüne Niederschläge hervor.

Das Silbersalz ist ein Niederschlag, der sich nicht umkrystalliren lässt.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe ermittelt:

Angewandte Substanz 0,1727 CO_2 . 0,4924 H_2O . 0,0961

Berechnet für $C_{33}H_{32}O_5$	Gefunden
C 78,06 pCt.	C 77,76 pCt.
H 5,93 „	H 6,17 „

Eine Silberstimmung gab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,2154 AgCl. 0,0853

Berechnet	Gefunden
Ag 30,00 pCt.	29,80 pCt.

Ueberführung der Acetondicarbonsäure in Citronensäure.

In seiner ersten Notiz*) über die Acetondicarbonsäure gibt v. Pechmann an, dass die bei der Bildung der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure stattfindende Reaction im umgekehrten Sinne der Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone verläuft. Als wahre Ketonsäure musste desshalb die Acetondicarbonsäure durch Anlagerung von Cyanwasserstoff sich wieder in Citronensäure zurückführen lassen, wodurch die oben erwähnte Auffassung ihre Bestätigung finden würde. Es gelang dies auch mit Leichtigkeit. Der grösseren Beständigkeit wegen wurde dazu der Aether benutzt. Ein Molekül Acetondicarbonsäureäther wird mit der zweifachen Menge Aether verdünnt und ein Molekül fein gepulvertes Cyankalium zugegeben. Man kühlt in einer Eis-Kochsalzmischung gut ab und lässt die berechnete Menge concentrirter Salzsäure langsam zutropfen, indem man eine zu grosse Temperaturerhöhung vermeidet. Das Kölbchen wird verstopft eine Nacht an einem kühlen Orte aufbewahrt. Alsdann destillirt man den Aether ab, es hinterbleibt eine schwach nach Blausäure riechende Flüssigkeit.

* Berichte, XVII, 2545.

Dieselbe wird einige Stunden mit starker Salzsänre am Rückflusskühler gekocht; beim Erkalten scheidet sich reichlich Salmiak aus. Man verjagt die Salzsäure auf dem Wasserbade und kocht noch einige Zeit, um vollständige Verseifung des Aethers herbeizuführen mit Kalilauge. Die Flüssigkeit wird dann neutralisirt und mit Chlorcalciumlösung in der Hitze gefällt. Der citronensaure Kalk scheidet sich als blendendweisses, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wird einige Male mit kochendem Wasser ausgewaschen und hierauf mit der nicht ganz vollen, berechneten Menge Oxalsäure zersetzt. Man filtrirt vom oxalsauren Kalk ab, dampft ein und lässt ein Vacuum krystallisieren. Die Citronensäure scheidet sich in kleinen glänzenden Kryställchen aus; ihr Schmelzpunkt wurde bei 100° liegend erkannt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz 0,1932 CO_2 0,2413 H_2O . 0,0849

Berechnet für $C_6H_8O_7 + H_2O$	Gefunden
C 34,28 pCt.	C 34,06 pCt.
H 4,75 „	H 4,88 „

Es schliesst sich diese Synthese der Citronensäure der Grimaux-Adam'schen*) aus Dichloraceton und Cyankalium an. Nachdem es bekanntlich Kekulé**) gleicherzeit gelungen ist, eine Synthese der Citronensäure aus dem Diaethylaether der Acetylaepfelsäure mit Natrium und Bromessigsäureaether zu bewerkstelligen, ist hiemit ein dritter Weg zur Darstellung dieser Säure gegeben.

*) Bull. soc chim. 22, 546.

**) Ber XIII 1686.